

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2002年 9月10日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-264579  
Application Number:

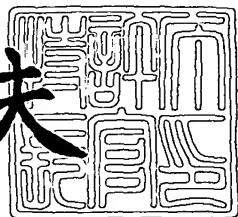
[ST. 10/C] : [JP2002-264579]

出願人 株式会社村田製作所  
Applicant(s):

2003年 7月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3058028

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-0179

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01C 7/02

H01C 7/04

H01C 7/10

H01G 4/12

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 岸本 敦司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 新見 秀明

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 安藤 陽

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【電話番号】 075-955-6731

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005304

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【プレーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 チップ型電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック素体の表面に形成される端子電極の表面に、めっき膜が形成されてなるチップ型電子部品において、

前記セラミック素体の表面のうち少なくとも前記端子電極が形成されていない部分にガラス層が形成され、

前記ガラス層となるガラスに、Li、Na、及びKから選ばれるアルカリ金属元素のうち少なくとも2種類が含まれており、かつ前記アルカリ金属元素の原子総量が前記ガラスの酸素を除く原子総量のうち20atom%以上含まれることを特徴とするチップ型電子部品。

【請求項2】前記アルカリ金属元素として、少なくともLiとKとが含まれることを特徴とする請求項1に記載のチップ型電子部品。

【請求項3】前記セラミック素体が半導体セラミックで構成されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のチップ型電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミック素体の表面に形成される端子電極にめっき膜を形成したチップ型電子部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子部品の面実装対応の要求が強くなり、多くの電子部品においてチップ化が進んでいる。例えば、積層型PTCサーミスタは、BaTiO<sub>3</sub>からなるセラミックグリーンシートとNi等の導電性粉末とを含む導電性ペーストとを交互に積層し、これを一体焼成してセラミック素体を得た後、セラミック素体の端面にAg等の端子電極を焼き付けて作製される。

【0003】

このようにして形成されたチップ型電子部品を基板に実装するにあたり、通常

はんだ付けが行われている。はんだ付けを行う際、はんだの温度が端子電極の融点よりも高い場合、及びはんだ付けに要する時間が長すぎる場合に端子電極が溶融してはんだ中に溶け出す、いわゆるはんだ食われが生じことがある。このはんだ食われを防ぐために、はんだ付けを行う前に端子電極の表面に電解めっき法によってNi等のめっき膜を形成する方法が用いられていた。

#### 【0004】

しかしながら、セラミック素体が絶縁体であっても、セラミック素体の焼結密度が低い場合には、めっき液がセラミック素体の内部に浸入してしまい、セラミック素体の特性が劣化する。さらに、半導体の性質を有するセラミック素体に焼き付けられた端子電極に電解めっきを施す場合、端子電極が焼き付けられていないセラミック素体にもめっき膜が形成されてしまうという問題が生じる。

#### 【0005】

これを解決する方法として、Na/Si原子比が0.6であるケイ酸ナトリウム水溶液にセラミック素体を浸漬して、セラミック素体の表面にガラス層を設けるという方法が用いられていた。（例えば、特許文献1参照）。このように絶縁体であるガラス層をセラミック素体の表面に形成することで、めっき膜が形成されることを防ぐことができた。また、ガラス粉末に、アルカリ金属元素のうち1種類を多量に含有させることで、ガラスの融点を低くなるため、セラミック層とガラス層との収縮量の差を低減でき、ガラス層のひび割れの発生を防ぐことができると考えられていた。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開2002-43167号公報（第2-3頁）

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、アルカリ金属元素のうち1種類を多量に含有したガラスによりガラス層が形成されたチップ型電子部品は、通電試験を行ったところ、耐電圧が大幅に低下することがわかった。そこで、本発明の目的は、セラミック素体の表面にガラス層を形成する際に、ガラス層にひびや割れによるセラミック素体への

めっき液浸入を防ぐことができるとともに、十分な耐電圧が得られるチップ型電子部品を提供することを目的とする。

### 【0008】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するために、本願第1のチップ型電子部品は、セラミック素体の表面に形成される端子電極の表面に、めっき膜が形成されてなるチップ型電子部品において、前記セラミック素体の表面のうち少なくとも前記端子電極が形成されていない部分にガラス層が形成され、前記ガラス層となるガラスに、Li、Na、及びKから選ばれるアルカリ金属元素のうち少なくとも2種類が含まれており、かつ前記アルカリ金属元素の原子総量が前記ガラスの酸素を除く原子総量のうち20atom%以上含まれることを特徴とする。

### 【0009】

このようなチップ型電子部品を用いることによって、ガラス層にひびや割れが生じることを防ぐことができるとともにチップ型電子部品の耐電圧が低下することを防ぐことができる。より具体的に説明すると、ガラス層となるガラスにアルカリ金属元素が多量に含まれる場合、アルカリ金属元素がイオン化してイオン伝導が生じる。これによりチップ型電子部品の表面を電流が流れてしまい、耐電圧が急激に低下することが判明した。そこで、本発明者らはイオン伝導がアルカリイオンの専有位置を経由して生じることから、予め2種類以上のアルカリイオンを用いることによって2種類以上の専有位置を生じさせ、それぞれのアルカリイオンの動きを抑制させることに着眼したのである。このような構成にすることによって、ガラス層となるガラスにアルカリ元素が多量に含まれていても、チップ型電子部品の耐電圧の低下を防ぐことができる。これとともに、従来よりもガラスにアルカリ元素を多量に含めることができ、ガラスの融点をさらに低下させることが可能となるため、ガラスのひびや割れをより防ぐことができる。

### 【0010】

また、本願第2の発明のチップ型電子部品は、前記アルカリ金属元素として、少なくともLiとKとが含まれることが好ましい。このように2種類以上のアルカリ金属元素として、LiとKとの組合せを選ぶ場合、LiイオンとKイオンと

のイオン半径の差が大きいため、よりイオン伝導を抑制することができる。また、チップ型電子部品の特性に影響を与えることなく安価に製造することができ、量産に向いている。

#### 【0011】

また、本願第3の発明のチップ型電子部品は、前記セラミック素体が半導体セラミックで構成されていることが好ましい。セラミック素体が半導体セラミックの場合、セラミック素体にめっき膜が形成されやすいが、第1または第2の発明のように構成することでめっき膜が形成されることを防ぐことができるため、より有用である。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本願発明のチップ型電子部品を図面に基づき詳細に説明する。

図1は本願発明のチップ型電子部品の一実施例を示す概略断面図である。本願発明のチップ型電子部品1はセラミック層2と内部電極3と電気的に接続されるように端子電極5が形成されている。セラミック素体4の表面にはガラス層6が形成されており、端子電極5の表面にはNiめっき膜7とSnめっき膜8とが形成されている。

#### 【0013】

このガラス層6となるガラスに含まれるアルカリ金属元素として具体的に用いられるのは、Li（イオン半径：0.068）、Na（イオン半径：0.097）、及びK（イオン半径：0.133）である。このようなアルカリ金属元素のうち2種類以上を含有させることで、アルカリ金属元素のイオン伝導を防ぐことができる。この2種類以上のアルカリ金属元素の組合せとして、種々の組合せが考えられるが、LiとKとの組合せがより好ましい。この2種類のアルカリ金属の組合せは、イオン半径の差が大きくイオン伝導をより防ぐことが可能となる上に、チップ型電子部品の電気特性に影響を与えることなく安価に製造することができる。

#### 【0014】

また、この2種類以上のアルカリ金属元素の原子総量が、ガラスに含まれる酸

素を含まない原子の総量のうち 20 atom% 以上であることが好ましい。これにより、ガラス層 6 に割れやひびが生じることを防ぐことができる。アルカリ金属元素の原子総量が、ガラスに含まれる酸素を除く原子総量のうち 20 atom% よりも少ない場合、ガラスの融点を低下させるという効果が薄れる。このため、ガラス層 6 とセラミック層 2 との収縮量を低減できず、ガラス層 6 に割れやひびが生じるため好ましくない。上限は特に限定しないが、アルカリ金属原子の原子総量が、ガラスに含まれる酸素を除く原子総量のうち 70 atom% 以下が好ましい。これよりも多い場合、ガラスが得られず、セラミック素体 4 の表面にガラス層 6 として形成されない。

### 【0015】

また、ガラス層 6 を形成する方法として、ガラス粉末を有機バインダとともに有機溶剤に分散混合し、ガラスペーストとしてセラミック素体 4 の端面に塗布焼き付けるという方法を用いることができる。その他にも、ガラス粉末を水に溶かしてガラス水溶液を生成し、セラミック素体 4 をガラス水溶液に浸漬し乾燥させることでガラス層 6 を形成することができるが、これらに限るものではない。

### 【0016】

また、セラミック層 2 として用いるセラミックは、半導体、誘電体、圧電体、磁性体、および絶縁体等のいずれでもよい。特に半導体セラミックにおいては顕著な効果が生じるが、半導体セラミックとしては、PTC特性を有するチタン酸バリウム系の他に、NTC特性を有する遷移元素系酸化物、バリスタ特性を有する酸化亜鉛系等が挙げられるがこれに限るものではない。

### 【0017】

また、端子電極 5 は、Ag の他に Pd、Ag-Pd、Pt 等の酸化しにくい貴金属粉末を用いて形成されることが好ましいが、非酸化性雰囲気で焼き付けることができるのであれば、Ni、Cu 等の卑金属粉末を用いてもよい。なお、端子電極 5 の形成方法としては、焼成後のセラミック素体 4 に導電性ペーストを塗布して焼き付ける方法の他に、セラミック層 4 と内部電極 3 になる Ni 電極ペーストと端子電極 5 となる導電性ペーストとを同時焼成することでセラミック素体 4 の両端面に端子電極 5 を形成する方法を採用することができる。具体的には、セ

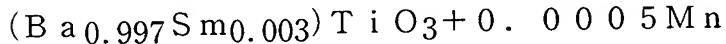
ラミック層2となるセラミックグリーンシートと、内部電極3となるNi電極ペーストとを交互に積み重ねて圧着し、一定の寸法に切断して得られた生チップの端面に端子電極用導電性ペーストを塗布した後、還元性雰囲気中で一体焼成することでセラミック素体4の端面に端子電極5を形成する。また、めっき膜としては、Niめっき膜7とSnめっき膜8とを形成しているが、端子電極5に用いた金属粉末との相性によって適宜変えることができ、上記のめっき膜以外にもはんだめっき等を用いることができる。

### 【0018】

以下、本発明のチップ型電子部品の製造方法について、チップ型PTCセラミスタの作製とともに、さらに具体的に説明する。

#### (実施例1)

まず、出発原料として、BaTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びMnCo<sub>3</sub>を用意し以下の式を満たすように調合した。



次に、調合した粉末に純水を加えてジルコニアボールとともに16時間混合粉碎し、乾燥後1200°Cで2時間仮焼し、粉碎して仮焼粉を得た。この仮焼粉に、有機バインダ、分散剤、及び水を加えて、ジルコニアボールとともに10時間混合して、セラミックスラリーを得た。このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。次に、セラミックグリーンシートの主面上に、スクリーン印刷により所望のパターンとなるようにNi電極ペーストを塗布した。その後、Ni電極ペーストがセラミックグリーンシートを介して対向するようにセラミックグリーンシートを積み重ね、さらにNi電極ペーストを塗布していない保護用セラミックグリーンシートを上下に配置して圧着し、2.2mm×1.4mm×1.4mmの寸法に切断して生チップを得た。なお、生チップの両端面にNi電極ペーストが交互に導出されるようにした。この生チップをH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=3%の還元雰囲気下にて1200°C2時間で焼成しセラミック層2と内部電極3とが交互に積層されたセラミック素体4を得た。

### 【0019】

次に、表1の試料1～試料13に示す組成のアルカリガラス水溶液を準備した。このアルカリガラス水溶液に、上記のようにして作製したセラミック素体4を浸漬して、乾燥した後、大気中にて600℃で焼き付けてガラス層6を形成した。このガラス層6を形成する工程を2回繰り返すことでガラス層6を2層形成した。次にガラス層6が形成されたセラミック素体4の両端面に、A g粉末を有機ビヒクル中に分散させて得た導電性ペーストを塗布した。次に、大気中700℃で導電性ペーストを焼き付けるとともにセラミック素体4と端子電極5との間に存在しているガラス層6を端子電極5中に拡散させることによって、セラミック素体4と端子電極5との導通を確保された状態とした。なお、この導電性ペーストの焼き付け工程がセラミック素体4の再酸化を兼ねている。最後に端子電極5を形成されたセラミック素体4に電解めっき法により、Niめっき7とSnめっき8とを順次めっき成膜し、これにより積層型PTCサーミスタ1を得た。

## 【0020】

【表1】

| 試料番号 | 組成(%)   |         |                     | 組成式  | アルカリ金属量(atom%) |
|------|---------|---------|---------------------|--|----------------|
|      | アルカリ種濃度 | アルカリ種濃度 | SiO <sub>2</sub> 濃度 |  |                |
| *1   | 4       | 4       | 92                  | 4(Li <sub>2</sub> O)4(K <sub>2</sub> O)92(SiO <sub>2</sub> )   | 14.8           |
| *2   | 5       | 5       | 90                  | 5(Li <sub>2</sub> O)5(K <sub>2</sub> O)90(SiO <sub>2</sub> )   | 18.2           |
| 3    | 6       | 6       | 88                  | 6(Li <sub>2</sub> O)6(K <sub>2</sub> O)88(SiO <sub>2</sub> )   | 21.4           |
| 4    | 8       | 8       | 84                  | 8(Li <sub>2</sub> O)8(K <sub>2</sub> O)84(SiO <sub>2</sub> )   | 27.6           |
| 5    | 10      | 10      | 80                  | 10(Li <sub>2</sub> O)10(K <sub>2</sub> O)80(SiO <sub>2</sub> ) | 33.3           |
| 6    | 15      | 15      | 70                  | 15(Li <sub>2</sub> O)15(K <sub>2</sub> O)70(SiO <sub>2</sub> ) | 46.2           |
| *7   | 20      | 0       | 80                  | 20(Li <sub>2</sub> O)80(SiO <sub>2</sub> )                     | 33.3           |
| *8   | 20      | 0       | 80                  | 20(K <sub>2</sub> O)80(SiO <sub>2</sub> )                      | 33.3           |
| *9   | 20      | 0       | 80                  | 20(Na <sub>2</sub> O)80(SiO <sub>2</sub> )                     | 33.3           |
| *10  | 4       | 4       | 92                  | 4(Na <sub>2</sub> O)4(K <sub>2</sub> O)92(SiO <sub>2</sub> )   | 14.8           |
| *11  | 5       | 5       | 90                  | 5(Na <sub>2</sub> O)5(K <sub>2</sub> O)90(SiO <sub>2</sub> )   | 18.2           |
| 12   | 6       | 6       | 88                  | 6(Na <sub>2</sub> O)6(K <sub>2</sub> O)88(SiO <sub>2</sub> )   | 21.4           |
| 13   | 10      | 10      | 80                  | 10(Na <sub>2</sub> O)10(K <sub>2</sub> O)80(SiO <sub>2</sub> ) | 33.3           |

## 【0021】

以上の試料を用いて以下の点について特性及び物性の評価を行い、その結果を表2に示した。

(ガラスの割れやひびの有無)

試料1～試料13の積層型PTCサーミスタのセラミック素体の表面に形成さ

れているガラス層の表面を光学顕微鏡により割れ、もしくはひびを判断した。

(めっき液の浸入の有無)

試料1～試料13の積層型PTCサーミスタから、Niめっき、及びSnめっき膜が形成されている端子電極を剥離した。そして、端子電極が剥離されたセラミック素体を酸で溶解して溶液状にし、この溶液中に含まれるSnの含有量を、Sn元素が有する光エネルギーと残りの組成物の有する光エネルギーとの差で定量分析するICP-AES分析により評価した。

(耐電圧)

セラミック素体表面におけるイオン伝導の有無を調べるため、試料1～試料13の積層型PTCサーミスタに、所定の電圧を3分間づつ印加した。そして3分間の電圧印加で積層型PTCサーミスタが破壊される電圧(耐電圧)を測定した。

【0022】

【表2】

| 試料番号 | ガラスの割れの有無 | めっき液の侵入セラミック素体中のSn量(ppm) | 耐電圧(V) |
|------|-----------|--------------------------|--------|
| *1   | あり        | 65                       | 6      |
| *2   | あり        | 25                       | 15     |
| 3    | なし        | ≤10                      | 23     |
| 4    | なし        | ≤10                      | 24     |
| 5    | なし        | ≤10                      | 23     |
| 6    | なし        | ≤10                      | 22     |
| *7   | なし        | ≤10                      | 12     |
| *8   | なし        | ≤10                      | 13     |
| *9   | なし        | ≤10                      | 12     |
| *10  | あり        | 45                       | 8      |
| *11  | あり        | 20                       | 13     |
| 12   | なし        | ≤10                      | 20     |
| 13   | なし        | ≤10                      | 20     |

【0023】

表2からわかるように、本発明の請求範囲に該当する試料3～6、及び試料12、13については、ガラスの割れが発生しておらず、めっき液の侵入も10ppm以下と問題ない程度にしか発生していないことがわかる。また、試料3～試料6、及び試料12、13のガラスを用いてガラス層が形成されたチップ型電子部品の耐電圧はいずれも20V以上であり、十分な耐電圧が得られていることが

わかる。特に2種類以上のアルカリ金属元素の組合せとしてLiとKとを用いた試料3～試料6については、耐電圧が22V以上と優れていることがわかる。一方、アルカリ金属元素がガラスの酸素を除く原子総量のうち20atom%よりも少ない試料1、2、10、及び11については、アルカリ金属元素の十分な効果が得られずガラスに割れが生じ、めっき液が25ppm以上浸入することがわかる。また、少なくとも2種以上のアルカリ金属元素を含んでいない試料7～試料9については、ガラスの割れが生じず、めっき液の侵入は十分に防げているが、イオン伝導が生じて十分な耐電圧が得られないことがわかる。

#### 【0024】

##### 【発明の効果】

本願第1の発明のチップ型電子部品を用いることによって、ガラス層にひびや割れが生じることを防ぐことができるとともに十分な耐電圧を有するチップ型電子部品を得ることができる。

また、本願第2の発明のチップ型電子部品を用いることによって、2種類以上のアルカリ金属元素として、Li元素とK元素との組合せを選ぶ場合、LiイオンとKイオンとのイオン半径の差が大きいため、よりイオン伝導を抑制することができる。また、チップ型電子部品の特性に影響を与えることなく安価に製造することができ、量産に向いている。

また、本願第3の発明のようにめっき液が浸入しやすい半導体セラミックであっても、セラミック素体にめっき液が浸入することを防ぎ、チップ型電子部品の耐電圧の低下を防ぐのに、より有用である。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のチップ型電子部品の一実施例を示す概略断面図である。

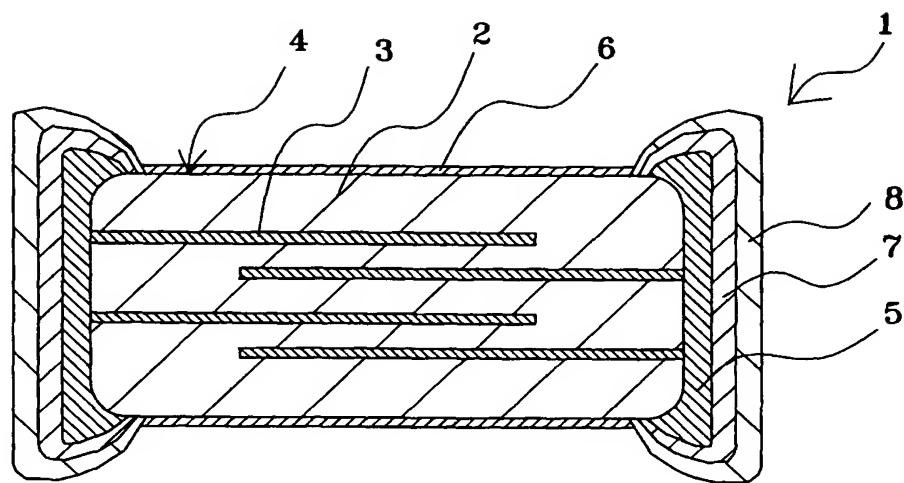
##### 【符号の説明】

- 1 積層型PTCサーミスタ
- 2 セラミック層
- 3 内部電極
- 4 セラミック素体
- 5 端子電極

- 6 ガラス層
- 7 N i めっき膜
- 8 S n めっき膜

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明はセラミック素体の表面にガラス層を形成する際に、ガラス層にひびや割れによるセラミック素体へのめっき液浸入を防ぐことができ、十分な耐電圧が得られるチップ型電子部品を提供する。

【解決手段】 セラミック素体の表面に形成される端子電極の表面に、めっき膜が形成されてなるチップ型電子部品において、前記セラミック素体の表面のうち少なくとも前記端子電極が形成されていない部分にガラス層が形成され、前記ガラス層となるガラスに、Li、Na、及びKから選ばれるアルカリ金属元素のうち少なくとも2種類が含まれており、かつ前記アルカリ金属元素の原子総量が前記ガラスの酸素を除く原子総量のうち20atom%以上含まれることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2002-264579

出願人履歴情報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号  
氏 名 株式会社村田製作所